

⑫ 公開特許公報(A) 昭63-95452

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和63年(1988)4月26日

G 03 C 7/42

7915-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全15頁)

⑬ 発明の名称 迅速処理性に優れた漂白定着液

⑭ 特 願 昭61-241748

⑮ 出 願 昭61(1986)10月11日

⑯ 発 明 者 久 世 哲 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
 ⑯ 発 明 者 小 星 重 治 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
 ⑯ 発 明 者 高 林 直 樹 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
 ⑯ 発 明 者 小 林 一 博 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
 ⑯ 発 明 者 樋 口 茂 枝 子 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
 ⑯ 発 明 者 小 林 弘 明 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
 ⑰ 出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
 ⑱ 代 理 人 弁理士 市之瀬 宮夫

明 細 書

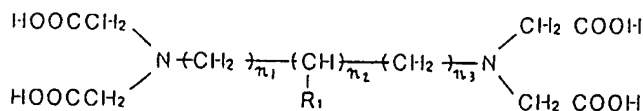
1. 発明の名称

迅速処理性に優れた漂白定着液

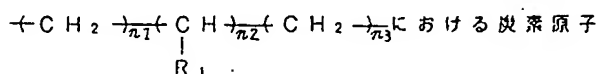
2. 特許請求の範囲

撮影用ハロゲン化銀写真感光材料を漂白定着する処理液において、該液の pH が 3.0 ~ 6.8 の範囲にあり、かつ下記一般式 [I] で示される化合物を配位子とする第2鉄錯塩を含有し、さらに下記一般式 [II] で示される化合物を含有すること、を特徴とする漂白定着液。

一般式 [I]

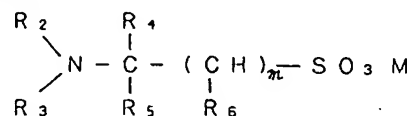


(式中、R₁ は水素原子または低級アルキル基を表わし、n₁、n₂ および n₃ はそれぞれ 0 ~ 3 の整数を表わす。但し、n₁、n₂ および n₃ の合計は 3 または 4 の整数であり、



数の総和は 3 以上である。)

一般式 [II]



(式中、R₂ および R₃ はそれぞれ水素原子、アルキル基、アシル基またはカルバモイル基を表わす。R₄、R₅ および R₆ はそれぞれ水素原子またはアルキル基を表わし、m は 0、1 または 2 を表わす。M は水素原子またはカチオンを表わす。)

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は漂白定着液に関し、詳しくは撮影用感光材料に適用して迅速処理化を達成できる漂白定着液に関する。

〔発明の背景〕

現在、高感度高感度臭化銀乳剤を用いた撮影用感光材料の脱銀処理は漂白工程と定着工程が別々に行われている。

本発明者等は上記撮影用感光材料の脱銀処理の簡略化および迅速化を図るため、漂白と定着を一浴で処理する漂白定着処理化を検討してきた。

その検討の中で、上記漂白定着液としては、液保存性および得られる色素画像の復色不良の発生等の観点から従来から pH が高い領域で使用するものが有利であるとされ、その高 pH 領域で優れた脱銀能力を有する漂白剤を探索した結果、本発明者等は種々のアミノポリカルボン酸鉄錯体の中でもジエチレントリアミン五酢酸第 2 鉄錯塩

(DTPA・Fe 錯塩) が脱銀速度、得られる色素画像の復色性および漂白定着液の経時保存性を満足できるものとして提案してきた。(特開昭 60-134238 号、同 60-130738 号、同 60-136744 号等)

上記 DTPA・Fe 錯塩は、pH が高い領域、具体的には約 pH 7～9 という範囲で上記の如くの特性を満足できるものであるが、かかる pH 領域ではアンモニアガスが発生し易く、狭い室内で現像処理を行う際には作業環境上好ましくない点

保存性の劣化を良好に防止できることを見出し本発明を為すに至ったものである。

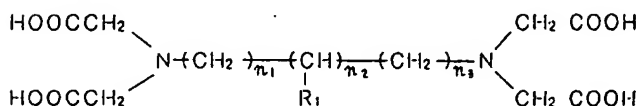
[発明の目的]

従って、本発明の第一の目的は撮影用写真感光材料に適用して前記欠点を解決し、迅速処理化を可能にした漂白定着液を提供することにある。本発明の第二の目的は、アンモニアガスの発生がなく、作業環境上好ましい漂白定着液の提供にある。

[発明の構成]

本発明の上記目的は撮影用ハロゲン化銀写真感光材料を漂白定着する処理液において、該液の pH が 3.0～6.8 の範囲にあり、かつ下記一般式 [I] で示される化合物を配位子とする第 2 鉄錯塩を含有し、さらに下記一般式 [II] で示される化合物を含有する漂白定着液により達成された。

一般式 [I]



(式中、R₁ は水素原子または低級アルキル基

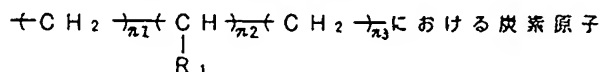
を有していた。さらに、感光材料を長期にわたり処理した際の経時において、漂白定着液中に第 1 鉄イオンの蓄積に起因すると考えられる脱銀能力の低下と復色不良が発生することがわかってきた。

上記の欠点について詳細に検討を加えた結果、第 1 鉄イオンの蓄積は、漂白定着液の pH に大きく依存し、さらに一定の pH 以上では処理した際の経時において、通常漂白剤として用いられているアミノポリカルボン酸鉄錯塩に共通して起こる問題点であることがわかった。

本発明者等は、さらに検討を行った結果、特定の低い pH 域でかつ特定のアミノポリカルボン酸鉄錯塩を用いることにより、上記第 1 鉄イオンの蓄積に起因すると考えられる脱銀能力の低下と復色不良が同時に解決され、かつアンモニアガスの発生も解消されることを見出した。

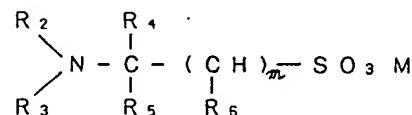
また、該漂白定着液の実用化に際して、特定のアミノアルキレンスルホン酸誘導体を用いることにより、上記問題点の改良効果に悪影響を与えることなく、連続処理時における漂白定着液の経時

を表わし、n₁、n₂ および n₃ はそれぞれ 0～3 の整数を表わす。但し、n₁、n₂ および n₃ の合計は 3 または 4 の整数であり、



数の総和は 3 以上である。)

一般式 [II]

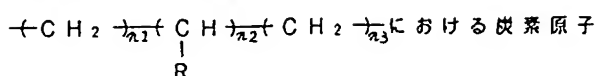


(式中、R₂ および R₃ はそれぞれ水素原子、アルキル基、アシル基またはカルボモイル基を表わす。R₄、R₅ および R₆ はそれぞれ水素原子またはアルキル基を表わし、n は 0、1 または 2 を表わす。M は水素原子またはカチオンを表わす。)

[発明の具体的構成]

本発明の漂白定着液には、一般式 [I] で示される化合物を配位子とする第 2 鉄錯塩が用いられる。

一般式 [I] において、 R_1 としては好ましくは水素原子である。また、

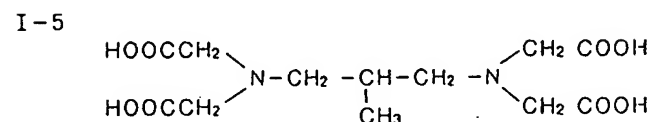
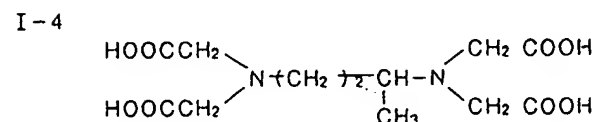
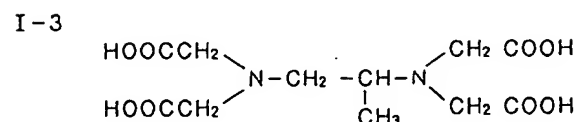
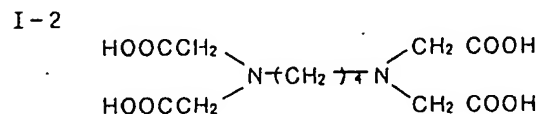
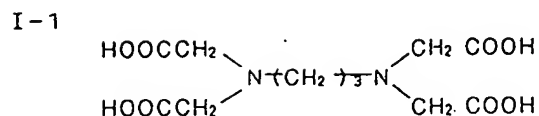


数の総和の最も好ましくは3である。

以下、一般式 [I] で示される化合物の好ましい具体例を示す。

以下に示す

例示化合物



上記一般式 [I] で示される化合物を配位子とする第2鉄錯塩（以下、本発明の第2鉄錯塩という）は、フリーの酸（水素塩）としても用いられるが、対塩としてナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等のアルカリ金属塩、もしくはアンモニウム塩、または水溶性アミン塩、例えばトリエタノールアミン塩等としても用いることができる。好ましくはカリウム塩、ナトリウム塩及びアンモニウム塩が使われる。これらの本発明の第2鉄錯塩は少なくとも1種用いればよいが、2種以上を併用することもできる。さらに本発明外の第2鉄錯塩と併用とすることもできる。

上記例示の本発明の第2鉄錯塩の中では好ましくは、例示化合物 (I - 1)、(I - 2) および (I - 3) を配位子として用いる第2鉄錯塩である。さらに、例示化合物 No. (I - 1)、(I - 2) および (I - 3) の中でも溶解性の点から (I - 1)、(I - 2) を用いることが特に好ましく、本発明の目的の効果等種々の点を鑑みると、(I - 1) を用いることが本発明において最も好

ましい。

本発明の第2鉄錯塩は、本発明の漂白定着液中本発明の効果を得る量であればいかなる量でも用いられるが、第2鉄錯塩濃度が高くなりすぎると、漂白定着液の保存性が劣化し、一方、第2鉄錯塩の濃度が低すぎると脱銀性能と復色性能が劣化する。従って通常 0.02 ~ 1.30 モル/ℓ の範囲で用いることが好ましく、0.10 ~ 1.20 モル/ℓ の範囲で用いることがより好ましい。特に 0.20 ~ 0.80 モル/ℓ の範囲で用いると本発明の効果を良好に奏し好ましい。

本発明の漂白定着液は、pH 3.0未満では亜硫酸ガス発生のため、また pH 6.8より高ければ本発明の効果が不充分のため、その pH 範囲は pH 3.0 ~ 6.8であり、この pH 領域であればいかなる pH でも用いることができるが脱銀性と復色性の他に、各種鉄塩の低温時の溶解性、亜硫酸イオンより発生する亜硫酸ガス臭気を考えると pH 4.0 ~ 6.7で用いることが好ましく、特に pH 5.0 ~ 6.5で用いることが最も好ましい。

本発明の漂白定着液には、一般式〔Ⅱ〕で示される化合物を用いる。

一般式〔Ⅱ〕において、 R_2 および R_3 はそれぞれ水素原子、アルキル基、アシル基またはカルバモイル基を表わすが、 R_2 および R_3 で表わされるアルキル基は好ましくは炭素数1～6のアルキル基であり、置換基（例えばヒドロキシ基、メトキシ基等のアルコキシ基等）を有するものも含む。アシル基としては、置換基（例えばアミノ基等）を有するものも含み、例えばアセチル基、アミノアセチル基等が挙げられる。

R_4 、 R_5 および R_6 は水素原子またはアルキル基を表わすが、 R_4 、 R_5 および R_6 で表わされるアルキル基は、好ましくは炭素数1～5のアルキル基であり、置換基（例えばヒドロキシ基、カルボキシ基等）を有するものも含む。

n は0、1または2を表わすが、好ましくは0または1であり、特に好ましくは0である。

M は水素原子またはカチオンを表わすが、カチオンとしては、例えばカリウム、ナトリウム、ア

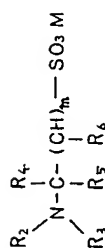
ンモニウム等が挙げられる。

上記 R_2 および R_3 において、好ましくは水素原子、メチル基、エチル基であり、特に好ましくは共に水素原子の場合である。

R_4 、 R_5 および R_6 において、好ましくは水素原子、メチル基、エチル基、ヒドロキシメチル基であり、特に好ましくは、すべてが水素原子である場合である。

以下、一般式〔Ⅱ〕で示される化合物の代表的具体例を示すが、これらに限定されない。

以下に示す化合物は、本発明の漂白定着液に用いられる。



例示化合物 No.	R_2	R_3	R_4	R_5	n	R_6	M
Ⅱ-1	-H	-H	-H	-H	0	-H	H
Ⅱ-2	-H	-H	-H	-H	1	-H	H
Ⅱ-3	-CH ₃	-H	-H	-H	0	-H	H
Ⅱ-4	-C ₂ H ₅	-H	-H	-H	0	-H	H
Ⅱ-5	-COCH ₃	-H	-H	-H	0	-H	H
Ⅱ-6	-COCH ₂ NH ₂	-H	-H	-H	0	-H	H
Ⅱ-7	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	0	-H	H
Ⅱ-8	-COCH ₂ NH ₂	-CH ₃	-H	-H	0	-H	H
Ⅱ-9	-C ₂ H ₅ OCH ₃	-C ₂ H ₅ OCH ₃	-H	-C ₂ H ₅	0	-H	H
Ⅱ-10	-H	-H	-H	-CH ₃	0	-H	H
Ⅱ-11	-H	-H	-H	-CH ₃	0	-H	H
Ⅱ-12	-H	-H	-H	-CH ₂ COOH	0	-H	H
Ⅱ-13	-H	-H	-H	-CH ₂ OH	0	-H	H
Ⅱ-14	-C ₂ H ₅ OH	-H	-H	-H	0	-H	H
Ⅱ-15	-CONH ₂	-H	-H	-H	0	-H	H
Ⅱ-16	-H	-H	-H	-H	2	-H	H
Ⅱ-17	-CH ₃	-H	-H	-H	1	-H	H
Ⅱ-18	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	1	-H	H
Ⅱ-19	-C ₂ H ₅ OH	-C ₂ H ₅ OH	-H	-H	1	-H	H
Ⅱ-20	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-H	-H	1	-H	H

これら前記一般式〔Ⅱ〕で示される化合物は、単独で用いても2種以上併用してもよく、漂白定着液1ℓあたり、0.1~200gの範囲で使用され、より好ましくは0.3~50gの範囲で使用される。

本発明では、前記一般式〔Ⅱ〕で示される化合物とともに亜硫酸塩又は亜硫酸放出化合物（例えば、特公昭54-38895号明細書中のカルボニル亜硫酸塩付加物等）を併用する際に漂白定着液の経時保存性がより改良されるために、本発明においてはより好ましく用いられる。

本発明では、亜硫酸塩又は亜硫酸放出化合物を本発明の漂白定着液1ℓ当り 1×10^{-3} モル以上含有するのが好ましく、より好ましくは0.02モル以上2.0モル以下であり、さらにより好ましくは0.05モル以上1.3モル以下、最も好ましくは0.09モル以上0.9モル以下で使用される。

上記亜硫酸塩としては、亜硫酸アンモニウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウム、メタ亜硫酸ナトリウム等があげられる。

酸カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、酢酸、酢酸ナトリウム、水酸化アンモニウム等の各種の塩からなるpH緩衝剤を単独であるいは2種以上組合せて含有せしめることができる。さらにまた、各種の蛍光増白剤や消泡剤あるいは界面活性剤や防ばい剤を含有せしめることもできる。またアセチルアセトン、ホスホノカルボン酸、ポリリン酸、有機ホスホン酸、オキシカルボン酸、ポリカルボン酸、ジカルボン酸及びアミノポリカルボン酸等の有機キレート剤あるいはニトロアルコール、硝酸塩等の安定剤、アルカノールアミン等の可溶化剤、有機アミン等のステイン防止剤、その他の添加物や、メタノール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の有機溶媒を適宜含有せしめることができる。

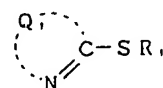
本発明の漂白定着液には漂白促進剤を用いることが好ましく、例えば特願昭60-160943号等に記載される化合物を用いることができ、下記一般式〔A~I〕~〔A~IV〕に示される化合物を用いることが本発明の効果を良好に奏し好ましい。

本発明の漂白定着液に含ませるハロゲン化銀定着剤としては通常の定着処理に用いられるようなハロゲン化銀と反応して水溶性の錯塩を形成する化合物、例えばチオ硫酸カリウム、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウムの如きチオ硫酸塩、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸アンモニウムの如きチオシアン酸塩、チオ尿素、チオエーテル、高濃度の臭化物、ヨウ化物等がその代表的なものである。これらの定着剤は5g/ℓ以上、好ましくは50g/ℓ以上、より好ましくは70g/ℓ以上溶解できる範囲の量で使用できる。

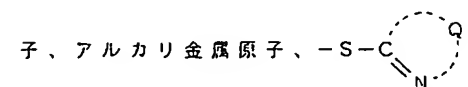
本発明の漂白定着液は、種々の添加剤を含むことができる。添加剤としては、特にアルカリハライドまたはアンモニウムハライド、例えば臭化カリウム、臭化ナトリウム、塩化ナトリウム、臭化アンモニウム、沃化カリウム、沃化ナトリウム、沃化アンモニウム等を含有させることが望ましい。

本発明の漂白定着液には硫酸、硫酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭

一般式〔A-I〕

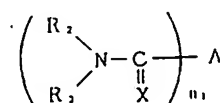


式中、Q₁は含窒素ヘテロ環（5~6員の不飽和環または飽和環が縮合しているものも含む）を形成するに必要な原子群を表わし、R₁は水素原子、アルカリ金属原子、-S-C $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{Q}' \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array}$



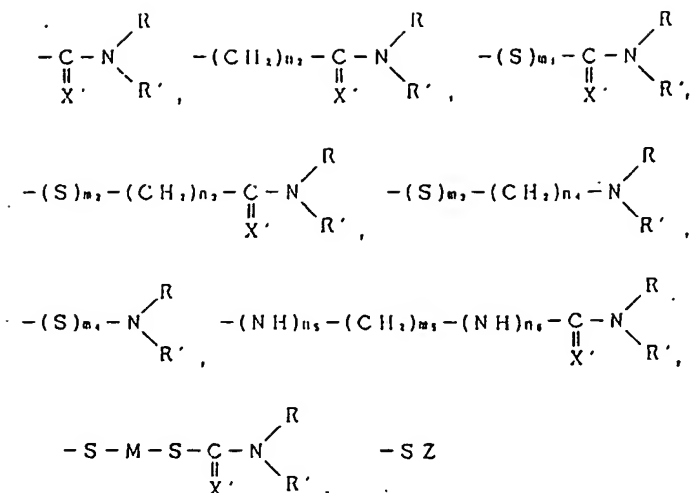
またはアルキル基を表わす。但し、Q'はQ₁と同族である。

一般式〔A-II〕



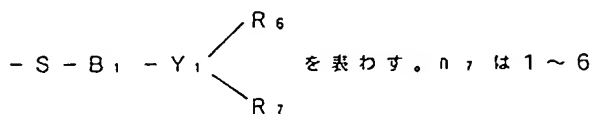
式中、R₂およびR₃はそれぞれ水素原子、炭素原子数1~6のアルキル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、炭素原子数1~3のアシル基、アリール基またはアルケニル基を表わす。

A は



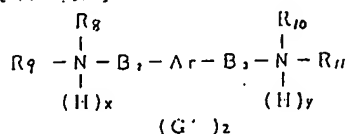
又は n_1 価のヘテロ環残基 (5 ~ 6 員の不飽和環が縮合しているものも含む) を表わし、 X は $-S$ 、 $-O$ または $-NR$ を表わす。ここで、 R および R' はそれぞれ R_2 および R_3 と同義、 X' は X と同義、 Z は水素原子、アルカリ金属原子、アンモニウム基、アミノ基、含窒素ヘテロ環残基、アルキル基、または

式中、 R_6 および R_7 はそれぞれ水素原子、炭素原子数 1～6 のアルキル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、炭素原子数 1～3 のアシル基、アリール基、アルケニル基または $-B_1-S-Z_1$ を表わす。但し、 R_6 と R_7 は結合して環を形成してもよい。 Y_1 は $>N-$ または $>CH-$ を表わし、 B_1 は炭素原子数 1～6 のアルキレン基を表わし、 Z_1 は水素原子、アルカリ金属原子、アンモニウム基、アミノ基、含窒素ヘテロ環残基または

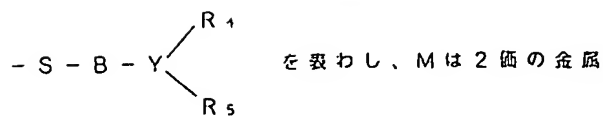


の整数を表わす。]

一般式 [A - IV]



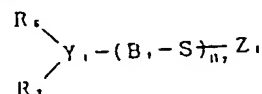
式中、Ar は 2 価のアリール基またはアリール基と酸素原子および／もしくはアルキレン基とを



原子を表わし、R" は水素原子、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロ環残基 (5 ~ 6 員の不飽和環が縮合しているものも含む) またはアミノ基を表わし、n₁ ~ n₆ および m₁ ~ m₅ はそれぞれ 1 ~ 6 の整数を表わす。B は炭素原子数 1 ~ 6 のアルキレン基を表わし、Y は $-N<$ または $-CH<$ を表わし、R₄ および R₅ はそれぞれ R₂ および R₃ と同様である。但し、R₄ および R₅ はそれぞれ -B-SZ を表わしてもよく、また R₂ と R₃、R と R'、R₄ と R₅ はそれぞれ結合して環を形成してもよい。

なお、該式で表わされる化合物はエノール化体およびその塩も含む。

一般式〔A—Ⅲ〕



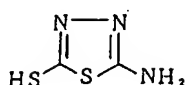
組みあわせた2価の有機基を表わし、 B_2 および B_3 はそれぞれ低級アルキレン基を表わし、 R_8 、 R_9 、 R_{10} および R_{11} はそれぞれヒドロキシ置換低級アルキル基を表わし、 x および y はそれぞれ0または1を表わす。 G' はアニオンを表わし、 z は0、1または2を表わす。

以下、本発明に好ましく用いられる漂白促進剤の具体例を示す。

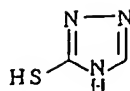
白 余 下 以

例示化合物

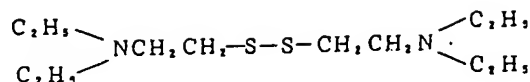
(A-1)



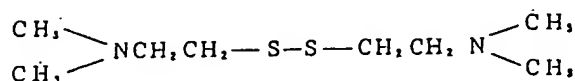
(A-2)



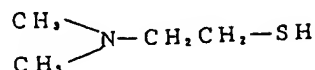
(A-3)



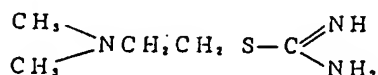
(A-4)



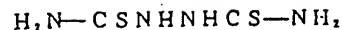
(A-5)



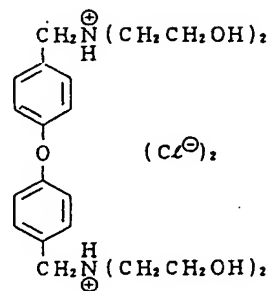
(A-6)



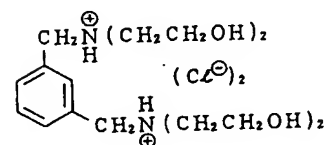
(A-7)



(A-8)



(A-9)



漂白促進剤の添加量は本発明の漂白定着液1ℓ当たり約0.01～100gの範囲で用いるのが好ましく、さらに、0.05～50gが好ましく、特に好ましくは0.05～15gである。

近年、公害負荷低減及び処理液コストの低減の目的から低補充化が行なわれるが、本発明の漂白定着液も低補充化に適用して好ましい。この時、本発明の漂白定着液中にヨウ素イオンの蓄積が起こることが予想される。従来、ヨウ素イオンの蓄積は、脱銀速度の低下をもたらすことが知られているが、本発明の漂白定着液では、ヨウ素イオンの蓄積によっても脱銀性が実質的に低下しないばかりか、要すべきことに、発色現像処理後水洗工程等洗浄工程を経ることなく、漂白定着液に浸漬される場合にも未露光部の濃度上昇(いわゆるカブリ)がほとんど起こらないことが明らかとなった。

この時ヨウ素イオンは漂白定着液に0.0005モル/ℓ以上含有することが好ましく、より好ましくは、漂白定着液に0.001モル/ℓ以上含有する

ことが好ましい。

本発明の漂白定着液による処理時間は3分30秒以下であれば良いが、好ましくは3分以下、より好ましくは2分30秒以内で用いることである。

本発明の漂白定着液の温度は80℃以下で使用するが、望ましくは55℃以下、最も好ましくは45℃以下で使用する。又蒸発等を抑えて使用するのが望ましい。

上記本発明の漂白定着液は、顕影用ハロゲン化銀写真感光材料であればいかなるハロゲン化銀写真感光材料でも適用できる。具体的に好ましくは沃化銀含有率が0.5モル%以上、さらに好ましくは1モル%以上含有する高感度沃臭化銀乳剤を用いた感光材料であることが好ましい。

本発明の漂白定着液は、上記顕影用ハロゲン化銀写真感光材料を発色現像後、直ちに漂白定着する処理液として用いてもよいし、発色現像後、水洗又はリンス又は停止等の処理を行った後の漂白定着処理液として用いてもよく、さらに発色現像後に前定着処理を行った後の漂白定着処理液とし

て用いてもよい。また、本発明の漂白定着液による処理の後、水洗処理し、その後安定化処理してもよいし、水洗処理工程を省略もしくは水洗水量を極端に低減する特開昭 57-8543号に記載の多段向流安定化処理技術や、特開昭 58-14834号公報に記載されているような水洗代替処理液による処理技術に適用することもできる。また、発色現像、漂白定着、水洗等の工程の他に硬膜、中和、黑白現像、反転、少量水洗工程等、必要に応じて各種の補助工程が付加されてもよい。

本発明に適用できる顕影用ハロゲン化銀乳剤は、常法により化学増感することができ、増感色素を用いて、所望の波長域に光学的に増感できる。

ハロゲン化銀乳剤には、カブリ防止剤、安定剤等を加えることができる。該乳剤のバインダーとしては、ゼラチンを用いるのが有利である。

乳剤層、その他の親水性コロイド層は、硬膜することができ、又、可塑剤、水不溶性又は難溶性合成ポリマーの分散物(ラテックス)を含有させることができる。

できる。

[実施例]

以下、実施例によって本発明の詳細を説明するが、これにより本発明の実施態様が限定されるものではない。

実施例-1

(実験1)

トリアセテートフィルムベース上にハレーション防止層及びゼラチン層を設けこの上に赤感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層、黄色コロイド銀を含有するフィルター層及び青感性ハロゲン化銀乳剤層を総体の銀量が100cm²当り92mgになるよう塗布した。上記の乳剤層は沃化銀のモル%が約4.5%の沃臭化銀であり。この際、青感性ハロゲン化銀乳剤層にはイエローカプラーとして下記(Y-1)、緑感性ハロゲン化銀乳剤層には、マゼンタカプラーとして下記(M-1)、赤感性ハロゲン化銀乳剤層にはシアンカプラーとして下記(C-1)を用い、各乳剤層にはそれぞれ増感色素、硬膜剤及び延展剤等通常の添加剤を

カラー写真用感光材料の乳剤層には、カプラーが用いられる。

更に色補正の効果を有しているカラードカプラー、競合カプラー及び現像主薬の酸化体とのカップリングによって現像促進剤、漂白促進剤、現像剤、ハロゲン化銀溶剤、調色剤、硬膜剤、カブリ剤、カブリ防止剤、化学増感剤、分光増感剤、及び減感剤のような写真的に有用なフラグメントを放出する化合物が用いることができる。

感光材料には、フィルター層、ハレーション防止層、イラジエーション防止層等の補助層を設けることができる。これらの層中及び/又は乳剤層中には現像処理中に感光材料から流出するかもしれない漂白される染料が含有させられてもよい。

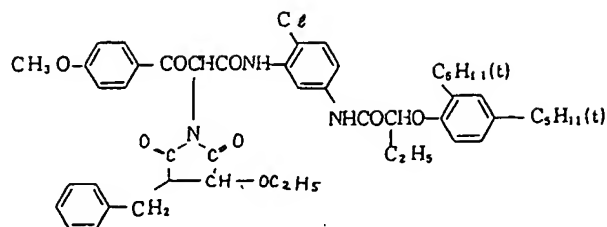
感光材料には、マット剤、滑剤、画像安定剤、界面活性剤、色カブリ防止剤、現像促進剤、現像遅延剤や漂白促進剤を添加できる。

支持体としては、ポリエチレン等をラミネートした紙、ポリエチレンテレフタレートフィルム、バライタ紙、三酢酸セルロース等を用いることが

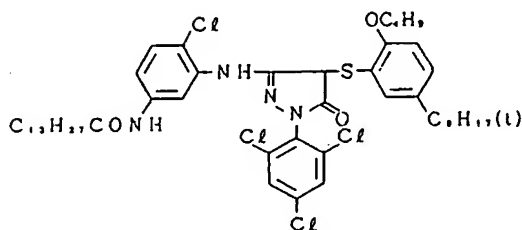
加えた。このようにして得られたハロゲン化銀カラーネガ感光材料を試料として用いた。

以て、本発明は、
特許請求の範囲に記載の如くである。

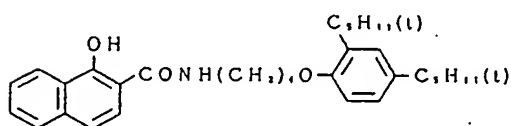
イエローカブラー (Y-1)



マゼンタカブラー (M-1)



シアンカブラー (C-1)



この試料をピースに裁断し、常法に従って楔型露光を与えたものを用い、次の工程に従ってピース用処理装置を用いて処理（以下、手現処理と称する）を行った。

処 理 工 程	処 理 温 度 (℃)	槽 数	処 理 時 間
1 発色現像	37.8	1 槽	3分 15秒
2 漂白定着	37.8	1 槽	4分 20秒
3 水 洗	30～34	2 槽	4分 20秒
4 安 定	30～34	1 槽	2分 10秒
5 乾 燥			

発色現像液、漂白定着液及び安定液は以下のものを使用した。

〔 堯 色 現 像 液 〕

炭酸カリウム	30 g
炭酸水素ナトリウム	2.5 g
亜硫酸カリウム	5.0 g
臭化ナトリウム	1.2 g
沃化カリウム	2 mg
ヒドロキシアミン 硫酸塩	2.5 g
塩化ナトリウム	0.6 g

水を加えて 1 l とした。

表 1

漂白定着液 No.	第2鉄錯塩を 形成する有機酸	pH
1-1 (比較)	エチレンジア ミン四酢酸 (EDTA)	8.0
1-2 (比較)		7.5
1-3 (比較)		7.0
1-4 (比較)		6.8
1-5 (比較)		6.7
1-6 (比較)		6.5
1-7 (比較)		5.0
1-8 (比較)		4.0
1-9 (比較)		3.0
1-10 (比較)		2.0
2-1 (比較)	ジエチレントリ アミン五酢酸 (DTPA)	8.0
2-2 (比較)		7.5
2-3 (比較)		7.0
2-4 (比較)		6.8
2-5 (比較)		6.7
2-6 (比較)		6.5
2-7 (比較)		5.0
2-8 (比較)		4.0
2-9 (比較)		3.0
2-10 (比較)		2.0
3-1 (比較)	例示化合物 No. I-1	8.0
3-2 (比較)		7.5
3-3 (比較)		7.0
3-4 (本発明)		6.8
3-5 (本発明)		6.7

ジエチレントリアミン五酢酸

ナトリウム 2.0 g

N-エチル-N-β-ヒドロ

キシエチル - 3 - メチル - 4 -

アミノアニリン硫酸塩 4.5 g

水酸化カリウム 1.2 g

水を加えて 1 L に仕上げ、水酸化ナトリウム又は 20% 硫酸を用いて pH 10.06 に調整した。

[漂白定着液]

表 1 に示す有機酸の第 2 鉄

アンモニウム錯塩 0.26 モル

チオ硫酸アンモニウム (70% 溶液) 300 ml

亜硫酸アンモニウム 10 g

例示化合物 (II - 1) 5 g

銀 粉 末	2.0 g
-------	-------

水を加えて全量を 1 l とし、酢酸とアンモニア
水で pH を表 1 に示す様に調整した。

〔安定液〕

ホルマリン (37% 水溶液) 2 ml

コニダックス (小西六写真工業社製) 5 ml

表 1 (続き)

漂白定着液 No.	第2鉄錯塩を 形成する有機酸	pH
3-6 (本発明)	例示化合物 No. I - 1	6.5
3-7 (本発明)		5.0
3-8 (本発明)		4.0
3-9 (本発明)		3.0
3-10 (比較)		2.0
4-1 (比較)	例示化合物 No. I - 2	8.0
4-2 (比較)		7.5
4-3 (比較)		7.0
4-4 (本発明)		6.8
4-5 (本発明)		6.7
4-6 (本発明)		6.5
4-7 (本発明)		5.0
4-8 (本発明)		4.0
4-9 (本発明)		3.0
4-10 (比較)		2.0
5-1 (比較)	例示化合物 No. I - 3	8.0
5-2 (比較)		7.5
5-3 (比較)		7.0
5-4 (本発明)		6.8
5-5 (本発明)		6.7
5-6 (本発明)		6.5
5-7 (本発明)		5.0
5-8 (本発明)		4.0
5-9 (本発明)		3.0
5-10 (比較)		2.0

上記処理後の漂白定着液を開口比率10 c㎡/ℓ (一般の自動現像機に相当する開口条件であり、1ℓの漂白定着液に対して、10 c㎡の空気接触面積を有している事を意味する。)で、38℃、1週間の経時保存し、保存後の漂白定着液を用いて上記処理を再び行なった。処理後のフィルム試料 (漂白定着液の経時保存前後のそれぞれ) の最高濃度部の残留銀量 (mg/d㎡) を蛍光X線法により、測定し、さらに、シアン色素濃度をサクラ光電濃度計PDA-65 (小西六写真工業製) を用いて復色率を測定した。

結果をまとめて表2に示す。

以て白
色を
示す

表 2

実験No.	使用漂白定着液 No.	保存前の漂白定着液		保存後の漂白定着液	
		残留銀量・ μg/cm ²	復色率・ %	残留銀量・ μg/cm ²	復色率・ %
1-1 (比較)	1-1	11.0	100	11.8	89
1-2 (比較)	1-2	9.6	99	10.9	91
1-3 (比較)	1-3	7.3	96	9.8	88
1-4 (比較)	1-4	6.4	95	8.1	85
1-5 (比較)	1-5	6.0	94	7.3	80
1-6 (比較)	1-6	5.4	90	6.0	75
1-7 (比較)	1-7	4.0	78	4.8	72
1-8 (比較)	1-8	2.7	72	2.9	68
1-9 (比較)	1-9	1.8	69	1.9	61
1-10 (比較)	1-10	0.8	65	1.0	52
1-11 (比較)	2-1	1.4	100	4.6	95
1-12 (比較)	2-2	0.5	100	4.3	94
1-13 (比較)	2-3	0.3	100	4.0	94
1-14 (比較)	2-4	0.3	98	3.8	90
1-15 (比較)	2-5	0.3	96	3.7	87
1-16 (比較)	2-6	0.3	92	3.4	80
1-17 (比較)	2-7	0.3	81	3.0	75
1-18 (比較)	2-8	0.3	75	2.1	61
1-19 (比較)	2-9	0.2	69	1.6	55
1-20 (比較)	2-10	0.3	65	1.1	48
1-21 (比較)	3-1	2.7	100	3.5	100
1-22 (比較)	3-2	1.2	100	1.6	100
1-23 (比較)	3-3	1.0	100	1.3	100
1-24 (本発明)	3-4	0.5	100	0.5	100
1-25 (本発明)	3-5	0.4	100	0.4	100
1-26 (本発明)	3-6	0.2	100	0.3	100
1-27 (本発明)	3-7	0.1	100	0.2	99
1-28 (本発明)	3-8	0.1	100	0.2	95
1-29 (本発明)	3-9	0.2	98	0.2	93
1-30 (比較)	3-10	0.2	92	0.2	88

表 2 (続き)

実験No.	使用漂白定着液 No.	保存前の漂白定着液		保存後の漂白定着液	
		残留銀量*	復色率**	残留銀量*	復色率**
1-31 (比較)	4-1	4.4	100	4.8	98
1-32 (比較)	4-2	2.3	100	2.8	98
1-33 (比較)	4-3	1.5	100	1.7	100
1-34 (本発明)	4-4	0.7	100	0.8	100
1-35 (本発明)	4-5	0.5	100	0.6	98
1-36 (本発明)	4-6	0.3	100	0.4	97
1-37 (本発明)	4-7	0.2	98	0.4	95
1-38 (本発明)	4-8	0.2	96	0.4	93
1-39 (本発明)	4-9	0.2	92	0.3	92
1-40 (比較)	4-10	0.2	85	0.3	85
1-41 (比較)	5-1	5.6	100	7.1	95
1-42 (比較)	5-2	3.8	100	4.1	95
1-43 (比較)	5-3	2.1	100	2.8	97
1-44 (本発明)	5-4	1.0	100	1.2	99
1-45 (本発明)	5-5	0.8	100	1.1	97
1-46 (本発明)	5-6	0.7	99	0.8	95
1-47 (本発明)	5-7	0.6	97	0.7	94
1-48 (本発明)	5-8	0.5	95	0.7	90
1-49 (本発明)	5-9	0.5	92	0.6	88
1-50 (比較)	5-10	0.4	82	0.6	79

* 残留銀量は1 g (100%) 当りの残留銀mg数で表わす。

** 復色率はロイコ色素が全くない状態を100%とした際の

完全な発色率の存在率をパーセントで示す。

上記表2より、本発明に係わる有機酸第2鉄錯塩を用いて、pH 3.0～6.8の領域の漂白定着液を使用する際には、経時保存の如何にかかわらず、残留銀も少なく、かつ復色率も良好であることが判る。特に、pHが4.0～6.7の時がより良好で、pHが5.0～6.5の際にとりわけ特に良好であることが判る。

しかるに、比較のDTPAを有機酸として用いた比較の漂白定着液によればpH 7～8で経時保存前は脱銀性能及び復色性能は極めて良好であるが、1週間の保存後には不十分なる性能となってしまう。さらに、EDTAは、経時保存の如何にかかわらず、脱銀性能及び復色性能が不十分なものであることが判る。

(実験2)

前記(実験1)で用いた漂白定着液No.3の亜例示化合物(Ⅱ-1)を、未添加のもの、さらに(Ⅱ-2)、(Ⅱ-11)、(Ⅱ-14)にそれぞれ変更して、さらにpH_{5.0}として漂白定着液No.6-1～6-5を調製した。該漂白定着液を用い

た実験1の感材を処理し、得られた処理後の漂白定着液を実験1と同様に経時保存し、この経時保存漂白定着液を用いて、脱銀性能及び復色性能を実験1と同様に測定し表3に併せて示した。

また1週間保存後、さらに開口比率を10倍にして保存をつづけ沈澱の発生が生じるまでの日数を目視にて観察した。

以上の結果をまとめて表3に示す。

以下略白

表 3

実験 No.	No.	漂白剤 一般式〔Ⅱ〕の化合物	経時保存後の漂白定着処理		
			残留銀量	脱色率	沈殿(日)*
1-51 (本発明)	6-1	例示化合物(Ⅱ-1)	0.3	100	31
1-52 (比較)	6-2	—	0.6	98	14
1-53 (本発明)	6-3	例示化合物(Ⅱ-2)	0.3	100	23
1-54 (本発明)	6-4	例示化合物(Ⅱ-11)	0.4	100	24
1-55 (本発明)	6-5	例示化合物(Ⅱ-14)	0.4	100	24

* 沈殿発生までの日数で示す。

上記表3より、明らかな様に、本発明に係わる一般式〔Ⅱ〕で表わされる化合物の種類を代えて用いても沈殿発生までの日数が大巾に延びるばかりでなく、残留銀量及び脱色率もより良好となることが判る。

なお、前記実験2で用いた例示化合物(Ⅱ-14)の代わりに、それぞれ(Ⅱ-9)、(Ⅱ-16)、(Ⅱ-19)、(Ⅱ-3)、(Ⅱ-15)、(Ⅱ-7)を用いて、他は実験2と同じ実験を行なったところ、実験2の(Ⅱ-14)と、ほぼ同じ結果を得た。

以上の実験1および実験2の結果より、本発明の漂白定着液、即ち pH が 3.0～6.8 の範囲で一般式〔Ⅰ〕で示される化合物を配位子とする第2鉄錯塩を含有し、さらに一般式〔Ⅱ〕で示される化合物を含有する漂白定着処理液は、特に経時保存後においても優れた脱銀性能を有し、復色不良の発生も良好に防止され、さらに保存安定性も良好であることがわかる。なお、本発明の漂白定着液はアンモニア臭は全くないものであった。

実施例 - 2

実施例 - 1 の実験1と同様に漂白定着液を経時保存させた。ただし、ここでは漂白定着液中の亜硫酸アンモニウムの濃度を 12g/l、漂白剤の種類を表4に記載した如くとし、漂白剤の濃度を表4の如く変化させた。また漂白定着液の pH を 6.0 とした。

経時保存後、実施例 - 1 の実験1と同様の評価を行ない、結果を表4に示した。

次にすべての漂白定着液を実施例 - 1 の実験2と同様に継続して保存し、酸化するまでの日数を測定し、結果を表4に併せて示した。

以下空白

表 4

実 験 No.	漂白定着液 No.	第2鉄錯塩を形成する有機酸		残存銀 量 (mg/ 100c _g)	復色率 (%)	硫化まで の日数 (日)
		No.	添加量 (モル/ℓ)			
2-1 (本発明)	3-22	例示化合物 No. I-1	0.02	1.0	89	35
2-2 (本発明)	3-23		0.10	0.8	94	35
2-3 (本発明)	3-24		0.18	0.6	95	35
2-4 (本発明)	3-25		0.20	0.3	100	33
2-5 (本発明)	3-26		0.40	0.2	100	31
2-6 (本発明)	3-27		0.60	0.2	100	28
2-7 (本発明)	3-28		0.80	0.2	100	28
2-8 (本発明)	3-29		0.85	0.2	100	22
2-9 (本発明)	3-30		1.20	0.2	100	20
2-10 (本発明)	3-31		1.30	0.2	100	15
2-11 (本発明)	4-11	例示化合物 No. I-2	0.02	1.1	85	36
2-12 (本発明)	4-12		0.10	0.9	91	35
2-13 (本発明)	4-13		0.18	0.8	92	35
2-14 (本発明)	4-14		0.20	0.5	97	33
2-15 (本発明)	4-15		0.40	0.4	97	31
2-16 (本発明)	4-16		0.60	0.4	98	30
2-17 (本発明)	4-17		0.80	0.4	98	30
2-18 (本発明)	4-18		0.85	0.3	98	25
2-19 (本発明)	4-19		1.20	0.3	98	25
2-20 (本発明)	4-20		1.30	0.3	98	20

表 4 (続き)

実 験 No.	漂白定着液 No.	第2鉄錯塩を形成する有機酸		残存銀 量 (mg/ 100c _g)	復色率 (%)	硫化まで の日数 (日)
		No.	添加量 (モル/ℓ)			
2-21 (本発明)	5-11	例示化合物 No. I-3	0.02	1.2	83	35
2-22 (本発明)	5-12		0.10	1.0	89	33
2-23 (本発明)	5-13		0.18	0.8	90	33
2-24 (本発明)	5-14		0.20	0.8	94	32
2-25 (本発明)	5-15		0.40	0.8	94	30
2-26 (本発明)	5-16		0.60	0.8	95	28
2-27 (本発明)	5-17		0.80	0.8	95	28
2-28 (本発明)	5-18		0.85	0.7	96	24
2-29 (本発明)	5-19		1.20	0.7	96	20
2-30 (本発明)	5-20		1.30	0.7	96	16

表4より明らかなように、本発明の漂白定着液の中でも、特に漂白剤の含有量が0.02モル/ℓ～1.30モル/ℓ、好ましくは0.10～1.20モル/ℓ、さらに好ましくは0.20～0.8モル/ℓの範囲であれば、経時保存しても脱銀及び復色能力は高くかつ硫化までの日数が長い良好な漂白定着液であることがわかる。

実施例-3

実施例-1の実験1と同様に漂白定着液を経時保存させた。ただし、ここでは漂白定着液として、実験1の漂白定着液No.1-1の漂白剤及びその添加量を表5の如くとし、漂白定着液中のK1の濃度を表5の如く変化させ、さらに漂白定着液中のpHを6.0とした。

経時保存後実施例-1の実験1と同様に脱銀能力の評価を行ない結果を表5に記載した。

また処理後の試料を、CNK-4基準処理(小西六写真工業カラーネガ処理)に従って漂白及び定着処理を施し残存銀を完全に除いた後に、マゼンタ色素の透過濃度を測定してこの値をD_{R1}と

した。次に実施例-1の実験1と同様に発色現象を行った後、CNK-4基準処理に従って漂白及び定着処理した試料のマゼンタ色素の透過度を測定し、この値を D_{R2} とした。 D_{R1} と D_{R2} の差を求める(ΔD_R)ことにより、マゼンタステインを評価した。

5市販
以テ漂白
8347

表 5

実験No.	第2鉄錯塩を形成する有機酸 (モル/ℓ)	KI添加量 ($\times 10^{-3}$ モル/ℓ)	残存銀量 (mg/100c _{wt})	マゼンタステイン(ΔD_R)
3-1(比較)	エチレンジアミン 四酢酸 (0.30モル/ℓ)	0	6.2	0.07
3-2(比較)		0.5	6.4	0.05
3-3(比較)		0.9	7.2	0.04
3-4(比較)		1.0	9.3	0.02
3-5(比較)		2.0	10.5	0.00
3-6(本発明)	(I-1) (0.30モル/ℓ)	0	0.2	0.07
3-7(本発明)		0.5	0.2	0.05
3-8(本発明)		0.9	0.3	0.05
3-9(本発明)		1.0	0.3	0.02
3-10(本発明)		2.0	0.4	0.00
3-11(本発明)	(I-2) (0.30モル/ℓ)	0	0.3	0.06
3-12(本発明)		0.5	0.3	0.05
3-13(本発明)		0.9	0.4	0.04
3-14(本発明)		1.0	0.5	0.02
3-15(本発明)		2.0	0.6	0.00
3-16(本発明)	(I-3) (0.30モル/ℓ)	0	0.7	0.06
3-17(本発明)		0.5	0.7	0.0
3-18(本発明)		0.9	0.8	0.04
3-19(本発明)		1.0	0.9	0.01
3-20(本発明)		2.0	1.0	0.00

表5から明らかなように、比較の漂白定着液では、KIの添加によってマゼンタステインは小さくなるが脱銀能力が大きく低下する。しかし本発明の漂白定着液では、KIの添加によりマゼンタステインが低く押えられる一方、脱銀能力の低下が小さく良好な結果が得られた。

実施例 - 4

実施例 - 1の実験1において調製した漂白定着液No. 1 - 1および3 - 1において、pHを6.0とし漂白促進剤を下記表6に示す如くに添加した以外は同様にして、漂白定着液No. 1 - 11 ~ 1 - 16および3 - 32 ~ 3 - 37を調製した。

得られた漂白定着液を用いて、実験1における漂白定着時4分20秒を3分15秒とした以外は、実施例 - 1の実験1および2と同様の評価を行った。

結果を表6に示す。

以 示 余 白

表 6

実験No.	漂白定着液 No.	漂白促進剤 (10/2)	保存前の漂白定着液		保存後の漂白定着液		比較発生 までの日数
			残留銀量	復色率	残留銀量	復色率	
4-1(比較)	1-11	—	7.8	86	9.8	75	28
4-2(比較)	1-12	A-1	5.3	84	5.6	79	22
4-3(比較)	1-13	A-2	6.4	86	6.9	81	21
4-4(比較)	1-14	A-4	5.4	85	8.9	78	19
4-5(比較)	1-15	A-6	5.6	83	9.4	76	23
4-6(比較)	1-16	A-9	4.0	89	4.3	74	22
4-7(本発明)	3-32	—	1.3	91	2.1	89	31
4-8(本発明)	3-33	A-1	0.2	100	0.1	100	33
4-9(本発明)	3-34	A-2	0.6	98	0.7	96	34
4-10(本発明)	3-35	A-4	0.7	96	0.9	93	32
4-11(本発明)	3-36	A-6	0.4	98	0.6	99	32
4-12(本発明)	3-37	A-9	0.3	95	0.2	94	32

表6より、漂白促進剤を添加した時には本発明の漂白定着液は保存によっても脱銀性、復色性および保存性のいずれも良好な効果を維持できるのに対して、本発明外の漂白定着液は、調製直後の場合にはいずれも効果があったが、保存により脱銀性と復性性および保存性が更に劣化することが明らかとなった。

特許出願人 小西六写真工業株式会社

代理人 弁理士 市之瀬 宮夫